



特許願 (特許法第88条但し書の) (1)

昭和 49 年 1 月 28 日

特許庁長官 斎藤英雄

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者 広島県呉市西条 2 丁目 小窓征一

井手文雄

(ほか 3 名)

4. 特許出願人 宇104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地

電話 (272) 4321 (大代表)

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 木暮三郎

金澤 勝三

5. 代理人 宇104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地

三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉沢 錠

6. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通 方式審査

(2) 図面 1通

(3) 願書副本 1通

(4) 委任状 1通

明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (1) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも 80% (重量部、以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共に重合可能な单量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 10~90 部 (重量部、以下同様) と

(2) (A) 90~55% のメチルメタクリレート (A)、10~45% のアクリル酸エチル (B)、および 0~20% の (A) (B) と共重合可能な单量体 (C) とから得られた共重合体 10~80% と (D) 90~100% のメチルメタクリレートと 0~10% のこれと共に重合可能な单量体とから得られた共重合体 10~80% とからなり、(A) 成分の重合系に(B) の单量体成分を添加して重合するか、もしくは(B) 成分の重合系に(C) の单量体成分を添加して重合

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 50-123761

⑬ 公開日 昭 50.(1975) 9.29

⑭ 特願昭 49-11625

⑮ 出願日 昭 49.(1974) 1.28

審査請求 未請求 (全13頁)

序内整理番号

6843 48

6692 48

6692 48

⑫ 日本分類

250C/21.83

250C/42.18/

2511A294

⑬ Int.CI²

C08L 27/06

C08L 33/12

して得た共重合体に対して 0.1~8% の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも 0.5% 以上が 20~300% の粒子径を有する二段重合物 0.1~30 部とからなる加工性の良好的な塩化ビニル系樹脂組成物。

2. (1) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも 80% 以上の塩化ビニルとこれと共に重合可能な单量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 10~90 部と

(1) (A) 90~55% のメチルメタクリレート (A)、10~45% のアクリル酸エチル (B)、および 0~20% の (A) (B) と共重合可能な单量体 (C) とから得られた共重合体 10~80% と (D) 90~100% のメチルメタクリレートと 0~10% の共重合可能な单量体とから得られた共重合体 10~80% とからなり、(A) 成分の重合系に(B) の单量体成分をそれを別個に乳化重合後、ラテックス状でプレンドした後、共重合体に対して 0.1~8% の

の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも 90% 以上が 20 ~ 300 μ の粒子径を有する重合体混合物 0.1 ~ 30 部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは少くとも 90% (重量 %、以下同様) 以上のメチルメタクリレートを含むメチルメタクリレート系成分と、メチルメタクリレート 90 ~ 95%、アクリル酸エステル 1.0 ~ 5.0% やおよびこれらと共重合可能な单量体 0 ~ 20% から得られる重合体成分に 0.1 ~ 5% のアニオン性界面活性剤を加えて得られる重合体ならびに塩化ビニル系樹脂とから成る良好な加工特性を有する新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

より塩化ビニルは各種物理的および化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が

性が悪いほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性が改善されない。

以上のものに較べるとメチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は(特公昭 40-53111、特公昭 41-1865) 塩化ビニル樹脂組成物のゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張強度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果が認められ軟質分野での二次加工性が大巾に改良されるが、反面、未ゲル化物(フィッシュアイ)が発生し易く、押出しフィルム等とした場合、光沢が欠如する等成形品の品質上難点がある。また、特に軟質の塩化ビニル樹脂に配合した場合は、相溶性を殆んど示さない為に添加ポリマーは無数の未ゲル化物となつて点在しとの意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

又、上記メチルメタクリレート系共重合体は相溶粘度が高いために、成形時にはトルクが増大し、高速成形が困難なことが大きな欠点である。

従ばかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加によつてこれらの欠点がある程度解決されることはよく知られているが、可塑剤の添加は可塑剤の揮発、逃散等の問題を生じるほかに成形品の機械的性質が低下する難点がある。一方、成形品の表面を平滑にし、長時間の成形中変わらぬ光沢を保持したりゲル化速度を速めたり、深絞りを可能にしたりといふ、いわゆる加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体を加工助剤としてブレンドすることが從来から検討されてきた。しかし、これらはいづれも最大の欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとステレンとの共重合体を用いる方法(特公昭 32-4140)は、これを添加した塩化ビニル樹脂組成物の溶融粘度の低下がごく微かであり、成形品の表面を平滑にする効果が小さい。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体(特公昭 39-1336)を添加したものは塩化ビニル樹脂組成物の熱安定

る。又、メチルメタクリレート系重合体は重合体のガラス転移温度(T_g)が高いため、乳化重合にて合成したエマルジョンを凝析して得られる粉体は 1% 以下の微粉が多量に生成し、極めて作業性が悪く、生産工場上、種々の困難を伴なう。

上記欠点を補うため、懸濁重合により本共重合体を製造した場合は生成粒子が大(約 100 μ)であり、粉体取扱い上極めて有利であるが、懸濁重合によつて製造された共重合体を塩化ビニル系樹脂に配合した場合は粒子のみかけの誤集エネルギーが大なるために塩化ビニル系樹脂への分散性が悪く、ツンが多発して良好な成形物が得られない。

本発明者は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や構造に關し、広範囲を検討を行つた結果、少くとも 90% 以上のメチルメタクリレートを含む共重合体と、メチルメタクリレート 90 ~ 95%、アクリル酸エステル 1.0 ~ 5.0% やおよびこれら

と共重合可能な单量体0～20%との共重合体とから得られる二段重合物、あるいは重合体混合物に0.1～5%のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20～300%の粒子径を有した重合物を用いることによつて硬質のみならず軟質の塗化ビニル系樹脂成物に対しても優れた分散性を有しながら、高速成形してもトルクが増大せず、かつ、ゲル化速度が速く高溫での引張り伸度が大などの優れた加工特性が得られることを発見するに至つた。

即ち、本発明の成物は

- (1) ポリ塗化ビニルもしくは少くとも90% (重量%、以下同様) 以上の塗化ビニルとこれと共重合可能な单量体と/or共重合体、またはこれらの中の混合物 (I) 9.9～9.0部 (重量部、以下同様) と
- (2) (I) 9.0～5.0%のメチルメタクリレート (II) 1.0～4.5%のアクリル酸エステル (III) および (II) (III) と共重合可能な单量体 (IV) とから得られた重合体 (V) 9.9～5.0%と

と0～10%のこれと共重合可能な单量体とから得られた共重合体1～5%とからなり該(I)および(II)両单量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドして該共重合体に対して0.1～5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20～300%の粒子径を有した重合体混合物 (VI) 0.1～3.0部とからなる加工性の良好な塗化ビニル系樹脂成物である。

本発明は塗化ビニル系樹脂本来の特徴を損うことなく更に新たな加工特性を付与し、トルクの増大という本質的な問題点を解決し、しかも硬質塗化ビニルのみならず軟質塗化ビニルへの分散性を改善することによつて軟質樹脂への加工助剤の追加を可能ならじめた点にその意義がある。

本発明の構成成分(V)の調製法は、次の2つに大別される。

- 1) メチルメタクリレートとアクリル酸エステル両者を主成分とする共重合体 (IV) 成分を

(2) 9.0～10.0%のメチルメタクリレートと0～10%のこれと共重合可能な单量体とから得られた共重合体1～5%とからなり (I) 成分の重合系に(2)の单量体成分を添加して重合するか、もしくは(2)成分の重合系に(IV)の单量体成分を添加して重合した後、該共重合体に対して0.1～5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20～300%の粒子径を有した二段重合物 (VI) 0.1～3.0部とからなる加工性の良好な塗化ビニル系樹脂成物 (V) ならびに

- (1) ポリ塗化ビニルもしくは少くとも90%以上の塗化ビニルとこれと共重合可能な单量体と/or共重合体又はこれらの混合物 9.9～9.0部と、
- (2) (I) 9.0～5.0%のメチルメタクリレート (II) 1.0～4.5%のアクリル酸エステル (III) および (II) (III) と共重合可能な单量体 (IV) とから得られた共重合体 (V) 9.9～5.0%と
- (3) 9.0～10.0%のメチルメタクリレート

乳化重合後、メチルメタクリレートを主成分とする单量体混合物 (IV) 成分を添加重合するか、もしくはメチルメタクリレートを主成分とする单量体混合物 (IV) 成分を乳化重合後、上記(4)の单量体成分を添加重合するか、もしくは、(IV) 成分および(IV) 成分の各单量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドする。

2) 上記ラテックスの調製反応の後、もしくは後で、該共重合体に対して0.1～5%のアニオン性界面活性剤を加え、つづく調製・固化反応中に表面粒子の肥大化を進行させる。

即ち、本発明の特徴は、1つは、重合体自体の組成にあり、他の1つは上記成物の表面粒子を肥大化させることにより、種々の優れた加工特性を発現させることにある。

主づ重合体の組成について説明する。

構成成分(V)の(IV) 成分中、メチルメタクリレート (II) が9.0～5.0%でアクリル酸エステル (III) が1.0～4.5%であることは、本発明の一つの特

微であり、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(b)が50%を超えると塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下する結果、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は著しくなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題点をもたらす。

本発明においてメチルメタクリレート(d)を90~95%とすることは、上記からも明らかのように優れた透明性、耐熱着色性ならび分散性を得るための必要条件である。

以上の理由から、アクリル酸エステル(b)は50%以下であるが未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少くとも(d)成分中、10%以上が必要である。このことは実験例1, 2, 3および4の表-1, 2, 3および4に実証されている。

(d)成分が99~95%に対して、(b)成分であるメチルメタクリレートを主成分とする共重合体が1~5%であるとともに本発明の特徴の一つである。(d)成分が94%以下であることが來

ゲル化物が発生し、特に、軟質樹脂との配合に際し分散性が著しく低下する。いわゆる二次加工性を向上する目的でゲル化速度や高溫での伸度を大にするために、(b)成分は少くとも1%以上が使用される。ノ部未満では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(d)成分と(b)成分の相調効果によって分散性、透明性、および二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらのこととは後記の表1および4に実証されている。

(d)成分中のアクリル酸エステル(b)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ユーブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヨーエチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等が挙げられ、これらは單独もしくは二種以上を組合せて用いることができる。これらの中でも、特にエチルアクリレート、ユーブチルアクリレートが好ましい。

(d)成分中の(a), (b)と共重合可能な单量体(d)は、本発明の特徴を損ねないために各構成要素の20

%以下の量で使用する。单量体(d)としては、例えば、ステレン、不飽和ニトリル、ビニルエスアル、あるいはジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の多官能性单量体;ならびにユーブチルメタクリレート、ヨーエチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

(d)成分中、メチルメタクリレートが90~100%であるのは、優れた二次加工性を得るために必要なものであつて、90%未満では分散性、透明性は良好であつても、高溫での伸度、ゲル化速度などの二次加工性が悪くなる。四成分中のメチルメタクリレートと共重合可能な单量体としては、それぞれの使用目的によつて適当に使用される。これらの单量体としては、ステレン、不飽和ニトリル、ビニルエスアル、あるいはユーブチルメタクリレート、ヨーエチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル、エチルアクリレート、

ヨーエチルヘキシルアクリレート、ユーブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、更にジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の多官能性单量体である。

上記二段重合物あるいは重合体混合物は、塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度にても優れた分散性を示すが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度が有利である。例えば0.1g/100cc クロロホルム溶液でヨウ素で測定した還元粘度が、1.0以上が好ましい。

二段重合物ならびに重合体混合物を合成する際の乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系の重合開始剤が用いられる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等、一般の方法にて任意に調節される。

次に表面粒子の肥大化について述べる。
上に述べた如く、ポリマー組成を定めることによつて二次加工性を中心とする種々の優れた特

性が得られる。しかしごとに述べたようにメチルメタクリレート系の重合体は、それ自体のガラス転移温度が高いために、装置条件の適正化が狭く装置粒子が極めて小で、作業性が著るしく悪い他、二次加工性の向上につながる溶融粘度の高さが、反面、成形加工時の押出しトルク増大にむすびつく為に、高速成形などには不適であるなどの一次加工性上の大きな問題点がある。

本発明は、これらの問題点を全て解決したものである。即ち、該共重合体に対して0.1～5%の少なくとも一過のアニオン性界面活性剤を加え、該析出させるととによって、装置粒子の肥大化反応を生じさせ、少くとも5%以上が20～300μの粒度分布を有するような重合体を製造することによつて、上記作業性の問題はもちろんのこと押出しトルクの増大という一次加工上の問題点も解決した。

上記現象についての理論的解説は充分とはいえないが、後添加するアニオン性界面活性剤が

レンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの結合物などのアニオン性界面活性剤が用いられる。

添加量はエマルジョン中の重合体に対して0.1～5%が加えられる。0.1%未満では粒子の肥大化反応が進行し難く、又トルクも増大する。5%をこえると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が損われてくるので好ましくない。

上記アニオン性界面活性剤は適度の水溶液にして重合体ラテックス中に添加し、酸を含む該液中で該析、固化させるが、重合体ラテックスの該析後アニオン性界面活性剤を加え、つづいて該固固化反応を進行させても、肥大化反応は容易に進行する。

該固剤としては、使用するアニオン性界面活性剤の種類によつて使いわけられるが、一般に該單剤もしくは、酸、塩併用系が最も多い。

該添加剂としては、上記アニオン性界面活性剤以外にカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可欠ではないが、そ

エマルジョン粒子の表面に吸着され、酸を含む該液の過程中でくりかえされる粒子間の衝突中表面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。従つて5%以下の板微粉は容易に200μ以上の肥大化粒子になる。又上記粒子の表面に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル樹脂に配合された場合一職の滑剤としての働きを持つため、成形時でのトルクは増大せず、かくして優れたメチルメタクリレート系の二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れる重合体が合成される。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えは脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ塩、フェニルポリエトキシアルキルサルファート塩、ジアルキルスルホコヘク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタ

れぞれ該析反応の可否、塩化ビニル樹脂への滑性的有無等によりその効果は著るしく小さい。

又、重合体に相溶し、塩化ビニル樹脂と親和性を有する他のものが、同様な思想で試みられる。例えは、ジイオクチルアミド^{1/2}以下～0.02%を多量に用いると粒子の肥大化が生ずるが、上記粒子は、塩化ビニル樹脂に配合すると無数のアフを発生し使用することができない。かくしてアニオン性界面活性剤が最も優れた効果を有する。

上記重合体は乾燥中に二次凝集によつてみかけ上300μ以上の粗粒子ができることがあるが、これはみかけ上のもので、アニオン性界面活性剤にて肥大化されたものとは本質的に構成が異なり、ヘンジエルミキサー等で容易に粉碎され、かくして少くとも5%以上が20～300μの粒度を有する共重合体が得られる。

次に塩化ビニル系樹脂(I)と(II)成分および(II)成分からなる重合体組成物(I)との混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことことができ、

制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂成形物は安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例

搅拌機および通常冷却器つき反応器に、蒸留水400部、ジアルキルスルホ酸鉄酸エステルソーダ塩1.5部、過酸化アンモニウム0.2部ならびにメチルメタクリレート90部、エチルアクリレート30部、エオクチルメルカブタンの0.3部などを仕込み、容器内を窒素にて置換したのち、搅拌下、反応容器を65°Cに昇温し4時間加熱搅拌して反応を完結させた(④の構成要素の(A)成分に相当)。その後メチルメタクリレート9部とブチルメタクリレート1部との混合物(④の構成要素の(B)成分に相当)を30分間で連続添加し、添加後、更に1時間30分搅拌後、冷却する。更に生成ラテックス中

の重合体に対して2%のオレイン酸カリウムを加え、10分間搅拌したのち硫酸と塩化アルミニウムを用いて沈析し、漂洗、水洗、乾燥して試料(6)を得た。同様な操作にて試料(5), (6)を合成した。但し試料(6)は50部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、この重合系に30部のメチルメタクリレートと30部のブチルメタクリレートの混合物を添加して重合したものであり、また、試料(6)は35部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、50部のメチルメタクリレートと50部のブチルメタクリレートの混合物を添加重合させたものである。

発明例(4)の粒度分布を測定したところ、300~150μ=23.1%, 150~100μ=23%, 100~63μ=31.8%, 63~20μ=23%, 20μ以下=0.6%であり、発明例(4)(6)もほぼ同様の範囲にあつた。又、2%のオレイン酸カリウムを添加しない以外は、試料(6)と全く同一の方法にて比較例(4)を合成した。粒度

は300~150μ=14%, 150~100μ=5%, 100~63μ=17%, 63~20μ=16%, 20μ以下が9.8%で極めて微粉が多かつた。更に試料(6)の合成手順にならつて10部のメチルメタクリレート、20部のエチルアクリレートを重合後、40部のメチルメタクリレートと9部のブチルメタクリレートとを添加重合したものと比較例(4)とした。更に、50部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートを重合後、エチルメタクリレートと6部のブチルメタクリレートとの混合物(④の成分としてはメチルメタクリレート80部、ブチルメタクリレート20部の割合となる)を添加重合して比較例(4)とし、また、同様にして50部のメチルメタクリレートと20部のエチルアクリレートと9部のブチルメタクリレートとの混合物(④の成分としてはメチルメタクリレート70部とブチルメタクリレート30部の割合となる)を添加重合して比較例(4)とした。更に通常の乳

化重合の方法にて30部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(4))、70部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(4))ならびにポリメチルメタクリレート(比較例(4))を合成した。上記試料を、0.19/100mLグロロホルム溶液中で50°Cにて測定した還元粘度はいずれも3.0~4.0の間であつた。

上記試料の各3部をボリ塩化ビニル(平均重合度、71.5)100部、ジブチル酸マレート1.8部、ブチルステアレート1.0部および滑剤0.7部と共にヘンシエルミキサーにて混合し、内温60°Cにてブレンドを終了し、以下の試験に供した。又、軟質配合としては、ボリ塩化ビニル(平均重合度1100)100部、ジオクチルフタレート40部、エポキシ系安定剤6部、滑剤0.8部に上記試料3部を入れ、ヘンシエルミキサーにて1.0S~1.10S迄昇温しブレンドを終了した。

以上の複化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表1に示した。

以下原由

（4）成分の重合度伸長分の增加割合物の算出

二段複合物の調査									
(A) 成分-1の成分					加工特性				
試料番号	M / M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	※M ₆	※M ₇	※M ₈	※M ₉	※M ₁₀
(a)	1.0	2.0	9	1	3.3	A	>60	E/F	G/H
(b)	1.0	2.0	28	2	3.4	A	>60	G/H	I/J
(c)	1.5	2.0	47	4	3.8	AB	60	G/H	K/L
(d)	1.0	3.0	28	2	3.7	A	>60	E/F	G/H
(e)	1.0	3.0	63	7	2.6	0	30	B/C	D/E
(f)	1.0	2.0	24	4	3.8	A	40	E/F	G/H
(g)	1.0	3.0	27	9	3.5	A	60	E/F	G/H
(h)	1.0	3.0	0	0	3.3	A	20	G/H	I/J
(i)	1.0	3.0	0	0	3.8	A	33	I/K	L/M
(j)	0	0	100	0	3.5	D	>60	E/F	G/H

* / メチルメタクリレート

* 2. エチルアクリレート

* 3 プチルメタクリレート

* * $\theta = 0.109 / 100 \text{ ml. クロロホルム中での粘度} (25^\circ\text{C})$

* 8 T-ダイ付 236 振出機を用いて厚み 0.3 mm のシートを作成(振出機温度 $\theta_1 = 120$ 、
 $\theta_2 = 160$ 、 $\theta_3 = 180$ 、 $\theta_4 = 190$ 、 ダイ
 ス = 190°C) し、未ゲル化物の数を肉眼判定
 した。A がなし、B が無数にある場合で、E
 はその中間点とする。

*6 上記エーディシートを 4×3 cmに切り、アルミ
盤のわくで固定後、15度に調温したギヤー
オープンに入れ、熱着色の開始時間を測定し
た。

* 上記エーディシートをノミでにて加圧プレスして厚さ3mmのプレス板を作成し、JIS-R-4211に準じて価値を測定した。価値が小さく堅、透明性に優れている。

* : フラベンダーブラステコードーを用いて、選択

り温度 190°C 、回転数 30 rpm 、充填量 60% 、予熱 5 分の条件下で混練り抵抗が最大値を示す迄の時間(分)を測定した。時間が短い程ゲル化が早く加工が容易であることを示す。

* * と同一条件にて示すトルクの最大値を測定
トルクの小さい程成形時での押出しトルクが小。

*10 6インチロールを用い、 $160^\circ\text{C} \times 15\text{分}$ の条件にて10分間混練後、得られたロールシートを $165^\circ\text{C} \times 10$ 分の条件で加圧成形し、得られたプレス板中の未ガル化物を定量測定した。

λ が分散性の良いもの、 α は未ゲル化物が多數
認められるもので、 β 、 γ はその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量である比較例はあるいは(B)成分中のメチルメタクリレート含量が、0.8未満である比較例(b)、(d)あるいは一設置化合物(比較例、(b)(d)(f))に比べて分散性、透明性、熱着色性ならびケル化特性のいずれにおいても優ることが明らかである。又、比較例(c)より、本発明例の粘度導性に対するオレイン酸カリウム

ムの効果および、トルクの減少への効果が明らかである。

實驗例 2

実施例1と同様な反応容器を用い、無水酢酸200部、ジアルキルスルfonyl硫酸銀エステルソーダ塩1.5部、過酸銀アンモニウム0.2部、ならびにメチルメタクリレート80部、ローブチルアクリレート20部、ヨーオタチルメルカバタン0.01部とを仕込み室温下65℃にて4時間継続攪拌し、混合を完結させた(A)成分。同様な条件下で75部のメチルメタクリレートと5部のエチルアクリレートとの共重合体を合成した(B)成分。

上記(4)成分のラテックスの ω 部と(4)成分のラテックス β 部とをラテックス状で混合後、 ϵ 部のステアリン酸ソーダを加え、塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて凝固し試料(4)を調製した。従つて、最終生成物(4)はメチルメタクリレート ω 部とエーピルアクリレート β 部の(4)成分とメチルメタクリレート ω 部とエ

レート 2.8 部とユーブチルアクリレート 2.2 部の (A) 成分とメチルメタクリレート 2.8.5 部とエチルアクリレート 1.5 部の (B) 成分とからなる比較例 (6) を、更に、2.0 部のメチルメタクリレートと 8.0 部のユーブチルアクリレートとの共重合体 2.0 部と上記 (B) 成分共重合体 3.0 部とからメチルメタクリレート 1.6 部、ユーブチルアクリレート 5.6 部の (A) 成分とメチルメタクリレート 2.8.5 部、エチルアクリレート 1.5 部の (B) 成分とからなる比較例 (7) をそれぞれ調製した。

又、9.5部のメチルメタクリレートと5部の
エーテルアクリレートとの共重合体7.0部(Ⅰ成分)および上記(Ⅱ)成分共重合体3.0部とか
ら、最終生成物がメチルメタクリレート64.8部、エーテルアクリレート3.5部の(Ⅰ)成分と
メチルメタクリレート28.5部、エチルアクリ
レート11.5部の(Ⅱ)成分とからなる比較例(6)を調
製した。上記において、ラテックス混合物を塩
化アルミニウムおよび硫酸を用いて複折する試
料(2), (3), (4)および比較例(6)は極めて容易に

特開昭50-12376(18)
チルアクリレート1.5部の(I)成分との重合体混
合物である。同様にして、60部のメチルメタ
クリレートと40部のユーブチルアクリレート
との共重合体70部を30部の上記(I)成分共重
合体とラテックス状で混合し、最終生成物がメ
チルメタクリレート6.5部とユーブチルアクリ
レート2.5部の(I)成分とメチルメタクリレート
2.5部、エチルアクリレート1.5部の(I)成分
との重合体混合物からなる試料(4)を調製した。
更に90部のメチルメタクリレートと10部の
ユーブチルアクリレートとの共重合体70部を
30部の上記(I)成分共重合体と混合し、最終生
成物がメチルメタクリレート6.5部とユーブ
チルアクリレート2.5部の(I)成分と、メチルメタクリ
レート2.5部とエチルアクリレート1.5部
の(I)成分との重合体混合物からなる試料(5)を調
製した。また同様な操作にて、40部のメチル
メタクリレートと60部のユーブチルアクリレ
ートとの共重合体の90部と上記(I)成分共重合
体の30部とから最終生成物がメチルメタクリ

縮折し、乾燥後の粒度も試料(1)とはほぼ同一で良好であったが、比較例(4), (5)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で縮折しても、凝固物は融結し、フレーク状を呈した為に、乾燥後はクラフシヤーにて粉碎してその特性を調べた。

以下系目

高分子複合物の構成										加工特性				
(A) 成分 + (B) 構成					未ゲル化物					熱変形 温度(℃)			最大引張 強度(MPa)	
試料番号	MMA モル 比	BuA モル 比	MA モル 比	未ゲル化物 性(分)	熱変形 温度(℃)	屈曲 温度(℃)	ガラス転 移(分)	耐熱性	耐燃性	耐燃性	耐燃性	耐燃性	耐燃性	耐燃性
光明	5.6	1.4	25.5	1.5	A	>60	5.5	0.3	4.7	A				
(d)	4.2	2.6	25.5	1.5	A	60	9.3	0.3	4.0	A				
(e)	6.3	7	25.5	1.5	A.B	>60	8.2	0.2	4.0	A.B				
比較用	2.8	4.3	25.5	1.5	A	60	28.5	0.4	-	A				
(f)	1.4	3.6	25.5	1.5	A	25	36.2	0.4	-	A.				
(g)	66.5	3.3	25.5	1.5	B	>60	6.3	0.3	-	0				

而して最終生成物がメチルメタクリレート 9.2 部、ユーピチルアクリレート 1.8 部の (A) 成分とメチルメタクリレート 9.5 部と 0.5 部の 2 エチルヘキシルメタクリレート (B) 成分からなる試料 (4) を調製した。同様にして、上記 (A) 成分共重合体の 5.5 部を 6.5 部の (B) 成分共重合体と混合して最終生成物が、メチルメタクリレート 6.6 部、ユーピチルアクリレート 1.1 部の (A) 成分とメチルメタクリレート 4.2.2.5 部、2 エチルヘキシルメタクリレート 2.3.5 部の (B) 成分からなる試料 (4) を調製した。試料 (4) は実施例 2 で用いたものと同一である。

又、上記(4)成分共重合体の30部を20部の
同成分共重合体とラテックス状で混合し、最終
生成物が、メチルメタクリレート24部、ニア
-ブチルアクリレート6部の(4)成分と、メチル
メタクリレート6.6.5部、2-エチルヘキシルメ
タクリレート3.8部の(9)成分とからなる比較例
(9)を、更に、20部のメチルメタクリレートと
80部のニア-ブチルアクリレートとの共重合体

8.0 部のニアーブチルアクリレートとの共重合体

特開昭50-123761(3)

(4) 成分中のユーピチルアクリレートの量の多い比較例(6), (7)に較べると、本発明例(4), (6), (7)は機械が少なく、透明性に優れており、熱着色性も優れる他、ゲル化時間も短かく加工性に優れる。又、本発明例(4)、比較例(6)より(4)成分中少くとも10%以上のユーピチルメタクリレート（この場合は最終生成物中のユーピチルメタクリレートが9%以上）が未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。

实施例 3

実施例1と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと20部のユーパチルアクリレートとの共重合体（Ⓐ成分）ならびに、93部のメチルメタクリレートと5部のヨーエチルヘキシルメタクリレートとの共重合体（Ⓑ成分）とをそれぞれ乳化重合法によつて合成した。この共重合体（Ⓐ成分）の90部と、10部のⒷ成分の共重合体とをラテックス状で混合後、3部のポリオキシンエチレンアルキルエーテルフオスファートを加え、攪

の 3.0 部を 2.0 部の上記(IV)成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート 6 部、ヨーパチルアクリレート 2.4 部の(II)成分とメチルメタクリレート 6.5 部、ヨーエチルヘキシルメタクリレート 3.5 部の(III)成分とからなる比較例 (10) を開発した。又、3.0 部のスチルメタクリレートと 2.0 部のヨーパチルアクリレートとの共重合体を硫酸と塩化アルミニウムを用いて壊析し、その 2.0 部と上記(IV)成分共重合体を別個に壊析した 3.0 部とをヘンケルミキサーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート 8.6 部、ヨーパチルアクリレート 1.4 部の共重合体とメチルメタクリレート 2.8.5 部、ヨーエチルヘキシルメタクリレート 1.3 部の共重合体との粉体混合物からなる比較例 (11) を開発した。

以上の試料について、実施例1と同様な操作で、塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討し、結果を表3に示した。

実験

試料番号	加工性			MMA-BMA-ZEHA 混合物 ※1/2	未ゲル化物 重量(g)	未燃耗 性	燃耗 性	
	(A)成分	(B)成分	(A+B)					
(a)	9.2	1.8	9.5	0.5	4	>60	0.2	4.5
(b)	9.4	1.2	10.5	1.5	4	>60	0.2	4.4
(c)	9.6	1.1	10.2	2.25	4.5	>60	0.2	4.3
(d)	9.6	1.4	10.2	2.35	4.5	>60	0.2	4.3
比較例								
(e)	2.4	4	6.4	3.5	0	>60	0.2	-
(f)	4	2.4	6.4	3.5	4.5	5.0	20.4	0.4
(g)	5.6	1.6	7.2	3.5	1.5	8	60	13.1
								0

※1/2 ニーエチルヘキシルアクリレート

実験 4 四成分の混合後、(d)成分の燃耗混合物の性

ルヘキシルアクリレート 2.0 部との混合物を添加混合させて試料(e)を、又、0.3.3.3 部のメチルメタクリレートと 2.3.3 部のニーエチルアクリレートとを混合後、メチルメタクリレート 3.0 部とニーエチルヘキシルアクリレート 3.0 部との混合物を添加させて、試料(f)をそれぞれ合成した。同様な操作にて、6.4.4 部のメチルメタクリレートと 5.5 部のニーエチルアクリレートを混合後、メチルメタクリレート 1.0 部とニーエチルアクリレート 2.0 部との混合物を添加混合して比較例 (g) を、又、7.6 部のメチルメタクリレートと 6 部のニーエチルアクリレートとを混合後 3.0 部のニーエチルヘキシルアクリレートを添加混合させて比較例 (h) を合成した。実験例 1 と同様な操作にて加工性を検討し結果を表 4 に示した。

試料番号	加工性			MMA-BMA-ZEHA 混合物 ※1/3	未燃耗 性	燃耗 性		
	(A)成分	(B)成分	(A+B)					
(i)	9.3	0.3	9.6	2.0	4	>60	0.3	4.3
(j)	25.3	1.5	26.8	20	4	>60	0.5	4.2
(k)	43.30	2.25	45.55	20	4	60	0.5	4.2
比較例								
(l)	46.3	3.3	49.6	20	4.5	65	22.5	0.6
(m)	9.6	4	13	0	20	4.5	30	37.4
								0

※1/3 ニーエチルヘキシルアクリレート

特開 昭50-123761(1)

(ii) 成分中、ヨーエチルヘキシルアクリレートが優位置の場合、すなわち、比較例(12)は特に優位が大で透明性が劣るほか、熱着色性に劣る。比較例(13)についても同様である。これとは対照的に、ヨーエチルヘキシルアクリレートが55%を絶えない本発明例は全ての加工特性において比較例に優っている。

実施例 3

実験例より同様な条件で表^aに示すよう露合体混合物(I), (II), (III); (I'), (II')を合成し、加工特性を検討した結果を表^bに示した。いずれも加工性は良好であった。

	電気体混合物の組成										加工特性				
	(a) 成分					(b) 成分					最高燃焼率		燃焼時間(分)		最大熱率 G(%)
	WMA	WA	AS	S	*15	*16	WMA	WA	AS	S	*15	*16	WMA	WA	G
基準組成															
(1)	50	20	-	-	-	-	-	-	25.3	1.5	A	1.3	0.3	4.0	
(2)	50	15	5	5	4	-	-	-	25.3	1.5	A	1.4	0.3	4.1	
(3)	50	15	5	-	5	-	-	-	25.3	1.5	A	10.4	0.3	4.2	
(4)	50	8	-	-	15	-	-	-	25.3	1.5	A	1.2	0.3	4.0	
(5)	47.9	10	-	-	-	-	-	-	25.3	1.5	A	1.3	0.3	4.1	

*15 メチルアクリレート
*16 スチレン
*17 エチレンガリコールジメタクリレート
*18 アクリロニトリル

實施例 6

実施例1と同様な条件にて表6に示すような二段重合物(4)、(5)、(6)、(7)を合成し、加工特性を検討した結果を表6に示した。いずれも加工特性は良好であった。¹²

以下係目

二段複合物の組成							加工特性								
元素分			成分				未燃			燃焼		燃焼時間(分)		最大トルク(kN)	
MgIA	BIA	IMA	AlF	BA	BIA	IMA	AlF	BA	BIA	IMA	AlF	BA	BIA	IMA	
無明細															
(1)	3.2	/4	20.3	/3						A	8.4	0.2	6.3		
(2)	3.6	/4	20.3	/—	1.5		—	—	—	A	9.7	0.2	6.3		
(3)	3.6	/4	20.3	/—	—	—	1.5	—	—	A	8.7	0.2	6.3		
(4)	3.6	/4	20.3	/—	—	—	—	—	—	A	9.5	0.2	6.3		
(5)	3.6	/4	20.3	/—	—	—	—	—	—	A	9.5	0.2	6.3		

実施例 7

実施例 1 と同様の操作にて、 $\frac{1}{2}$ 部のメチルメタクリレートと部のブチルアクリレートを共重合後、更に、 $\frac{1}{2}$ 部のメチルメタクリレートと $\frac{1}{2}$ 部のブチルアクリレートの混合物を添加重合させる。得られたエマルジョンを硫酸および塩化アルミニウムを含む液中に凝析後つづいて圆形分に対して 0.1% のオレイン酸カリウムを加え、つづいて加熱し凝固反応を進行させて試料(4)を得た。同様な操作にて 2 部のオレイン酸カリウムを加え試料(4)を、 $\frac{1}{2}$ 部のオレイン酸カリウムを加え試料(4)を 0.05 部のオレイン酸カリウムを加え比較例(14)を、 $\frac{1}{2}$ 部のオレイン酸カリウムを加え比較例(15)を合成し、オレイン酸カリウムを加えない場合を比較例(16)としてその時の粒度分布と加工特性との関係を検討した。

二級重合物の組成		粒度分布 (%)	最大粒径 (μ)	繊維 (%)	
(単成分 → (A) 成分 (PVA) MMA BMA MA BA メタクリレート カーボン酸)		～20.0～4.0～1.0～0.5～0.25～0.1			
比較例	(14)	36.2 45.15 0	45.0 16.1 17.0 4.9 14.0	9.7	5.3
(15)	36.2 45.15 0.05	31.0 37.0 20.3 5.9 16.0	9.3	6.8	
実施例	(4)	36.2 45.15 0.1	4.2 32.30 18 15.8	9.3	4.3
	(5)	36.2 45.15 2	0.4 23 31.3 23 22.1	9.3	4.0
	(6)	36.2 45.15 5	0.1 23 30.6 23 22.1	10.6	3.9
比較例	(16)	36.2 45.15 4	0.1 20.5 30.2 25.3 24.9	16.4	3.9

以上から明らかのように、オレイン酸カリウムが $\frac{1}{2}$ 部未満(比較例(16)(15))では 20% 以下の粉が多く、又、塩化ビニル樹脂と混合した後の溶融トルクが大である。添加量が 5% をとると(比較例(16))、塩化ビニル樹脂に配合した場合の透明性が著しく損われる。

本発明例は全ての性質を満足させる。

実施例 8

本発明によつて得られる種々の加工特性について、一例として実施例 7 で合成した試料(4)を用いた場合の検討結果を以下に示す。試料(4)を含まぬ場合を比較例としてある。

1) 実施例 7 に示した条件にて $\frac{1}{2}$ 部押出機にて成形したエーダイシート $\frac{1}{2}$ 厚に加圧プレスし、ダンベル試片を作製して 140°C にて引張試験(引張速度 50 mm/min 、試長 20 mm)を行つた。試料(4)を含まぬ場合の伸びが 20.0% であるのに対して試料(4)を $\frac{1}{2}$ 部含む試料は 45.0% の伸びを示した。

2) 更に加圧プレス板を 140°C に加温後、真

空成形をおこなつたところ、試料(4)を含まぬものは簡単に破れ成形不能であつたが、試料(4)を $\frac{1}{2}$ 部含む試料は深絞りが可能であつた。

3) ポリ塩化ビニル(平均重合度 71.3) $\frac{1}{2}$ 部、MCA $\frac{1}{2}$ 樹脂(メチルメタクリレート、ブタジエン、ステレン共重合樹脂、メタブレン $0-20.0$ 、三慶レイヨン E.I 製) $\frac{1}{2}$ 部、およびオクチルジメルカプチド系安定剤 1.5 部、エボキシ系安定剤 1.5 部、ブチルステアレート 1.0 部、脂肪酸のギリグリコールエステル 0.5 部に試料(4)を $\frac{1}{2}$ 部混ぜし、 40.6 のプロー成形機を用いてプロー成形性のテストをおこなつたところ、試料(4)を含む場合は $\frac{1}{2}$ 時間運転してもプローボトルの表面は、美しい光沢があり、スクリュー回転数を増加しても成形トルクはほぼ一定であつた。比較例(4)を用いた場合はスクリュー回転数の増加と共にトルクが増大し生産性は向上しなかつた。一方、試料(4)を含まぬものは運転開始後、約 1 時間でボトルの表面が荒れしフローマー

クが顯著になつた。即ち、試料④を混合することにより長時間、高速度にて安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度4200)
1.0部、鉛系安定剤0.2部、ブチルステアレート0.9部、ステアリン酸0.3部および市販の耐候性衝撃性改質材1.0部と共に試料④を1部混合し、φ0.6押出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良く、ケル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。
試料④を含まぬものはフローマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1に示した軟質配合にて試料④を1部含むロールシートを同様な条件で作成後、2mm厚に加圧プレスし、ダンベル試験片となしてよりにて引張り試験をおこなつたところ強度、伸度共に試料④を含むものが大であつた。

特許出版人 三慶レイヨン株式会社
代理人弁理士 吉沢 敏夫

7. 前記以外の発明者

広島県大竹市黒川3丁目2-6 中浜アパートX-1-2号
篠田 竜美

広島県大竹市黒川3丁目2-4 中浜アパート405号
長谷川 章

広島県大竹市黒川3丁目1-2-401 中浜アパート
篠田 正弘

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.